



AUSLEGESCHRIFT

1211911

Deutsche Kl.: 53 k - 3/20

4

Nummer: 1 211 911
 Aktenzeichen: H 40207 IV a/53 k
Anmeldetag: 16. August 1960
Auslegetag: 3. März 1966

1

Carotinoide, wie Carotin, Lycopin, Bixin, Zeaxanthin, Kryptoxanthin, Lutein, Cantaxanthin, β -Apo-8'-carotinal und Ester von hydroxyl- oder carboxylhaltigen Gliedern dieser Gruppe, haben als färbende Substanzen eine besondere Bedeutung in der Technik erlangt. Carotinoide sind gelbe bis rote Pigmente, die als Farbstoffe, z. B. für Lebensmittel, infolge ihrer Verwandschaft oder Identität mit den im Pflanzen- oder Tierreich vorhandenen Pigmenten besonderes Interesse als Ersatz für künstliche Farbstoffe beanspruchen. Alle Carotinoide sind in Wasser unlösliche und relativ hochschmelzende Substanzen. Zudem sind die Carotinoide sehr oxydationsempfindliche Körper. Diese Eigenschaften stehen einer direkten Anwendung der kristallisierten Substanzen zur Färbung von Lebens- oder Futtermitteln hindernd entgegen, da sie in dieser Form schlecht resorbierbar sind bzw. schlechte Farbeffekte geben. Besonders nachteilig wirken sich die erwähnten Eigenschaften der Carotinoide bei der Färbung von flüssigen Medien aus, da es infolge der Wasserunlöslichkeit der Carotinoide nur schwer möglich ist, einen homogenen Farbeneffekt zu erzielen.

Man hat bereits versucht, für die Praxis geeignete Carotinoidpräparate dadurch herzustellen, daß man die Carotinoide in Ölen oder Fetten löst. Infolge der geringen Löslichkeit der Carotinoide in diesen Lösungsmitteln werden dabei jedoch nur sehr niedere Carotinoidkonzentrationen erreicht. Durch Herstellen von übersättigten Lösungen in der Hitze kann dieser Nachteil in gewissem Grade vermindert werden. Da jedoch das Erhitzen von Carotinoiden zu einer teilweisen Zersetzung und in der Regel zu einer den Farbton beeinflussenden Isomerisierung der Verbindungen führt, wird auch dieses Verfahren nicht allen Anforderungen gerecht. Auch das Vermahlen der Carotinoide beansprucht das Produkt sehr stark, vor allem, wenn man Teilchen mit für die Praxis geeigneter Feinheit herstellen will.

Gemäß der deutschen Patentschrift 642 307 hat man auch bereits versucht, Vitamine in Öl auf Trockenmilchpulver fein zu verteilen. Dieser Literaturstelle sowie der schweizerischen Patentschrift 304 023 und der deutschen Patentschrift 861 637 ist auch als bekannt zu entnehmen, eine Färbung von Nahrungsmitteln dadurch zu erreichen, daß man eine Lösung des Vitamins in einem leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel bzw. eine Chloroformlösung eines Carotinoids auf ein pulverförmiges Material, wie Stärke, Pektin oder Eiweiß, wie Magermilchpulver, aufzieht. Man erhält dabei kein generell anwendbares Färbepräparat auf Vitamin- bzw. Caro-

Verfahren zur Herstellung eines insbesondere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln geeigneten Carotinoidpräparates

5 Anmelder:
 F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft,
 Basel (Schweiz)

10 Vertreter:
 Dr. G. Schmitt, Rechtsanwalt,
 Lörrach (Bad.), Friedrichstr. 3

15 Als Erfinder benannt:
 Dr. Paul Müller, Bottmingen;
 Dr. Rudolf Tamm, Basel (Schweiz)

20 Beanspruchte Priorität:
 Schweiz vom 8. September 1959 (77 961) --

2

25 tinoidbasis und infolge der großen Oberfläche auch keine dem heutigen Standard angemessene Stabilität der sauerstoffempfindlichen Vitamine und Carotinoide.

30 Es ist schließlich auch bekannt, z. B. aus der französischen Patentschrift 1 056 114 und der USA-Patentschrift 2 650 895, daß man Vitamin A u. dgl. in öliger Form in Kolloide, wie Gelatine, einbetten kann.

35 Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung eines insbesondere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln geeigneten Carotinoidpräparates, wobei eine Lösung eines Carotinoidfarbstoffes in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloides emulgiert wird. Es wurde gefunden, daß man ein Carotinoidpräparat mit entsprechender Feinheit und unter schonender Behandlung des Materials erfindungsgemäß dadurch herstellen kann, daß der Farbstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, das zum überwiegenden Teil aus einem flüchtigen, in 40 Wasser unlöslichen Carotinoidlösungsmittel besteht, das nach Einemulierung der Carotinoidlösung in die wässrige Lösung eines quellbaren Kolloids aus der entstandenen Emulsion in an sich bekannter Weise entfernt wird.

45 Obwohl es für ein Adsorptionsverfahren naheliegend sein mag, an Stelle von Öl flüchtige Lösungsmittel einzusetzen, war es völlig überraschend, daß

der Einsatz des flüchtigen Lösungsmittels im erfundungsgemäßen Verfahren und insbesondere dessen Entfernung aus der dispersen Phase die Stabilität der Emulsion nicht ungünstig beeinflußt. Es mußte vielmehr erwartet werden, daß beim Abdampfen des flüchtigen Lösungsmittels aus der Emulsion der Verteilungsgrad nicht erhalten bleibt. Überraschend konnte festgestellt werden, daß man erfundungsgemäß ein außerordentlich feines und dennoch sehr stabiles Carotinoidpräparat erhält, wobei außerdem die Feinheit noch durch den Dispersitätsgrad der eingesetzten Emulsion gesteuert werden kann.

Man kann aus dem gemäß vorstehenden Angaben erhaltenen Carotinoidpräparat und weiteren Mengen frischer Carotinoidlösung eine Emulsion herstellen und aus dieser das flüchtige Lösungsmittel neuerlich entfernen. Durch wiederholte Anwendung dieser Rückführung des anfallenden Carotinoidpräparates in den Prozeß kann eine sehr weitgehende Anreicherung an Carotinoiden im Endprodukt erzielt werden. Dieser Vorgang läßt sich in besonders günstiger Weise durch kontinuierliche Rückführung des anfallenden carotinoidhaltigen Produktes in das Verfahren erreichen. Das erhaltene Produkt kann als solches für Färbezwecke verwendet werden. Vorteilhaft wird es jedoch in an sich bekannter Weise, z. B. durch Versprühen, in trockene Kleinteilchen übergeführt.

Als quellbares Kolloid wird im erfundungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Gelatine, Gummiarabikum, Dextrin oder Polyvinylalkohol verwendet. Es eignen sich dafür jedoch auch z. B. Pektin, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Tragant und Alginat. Es ist zweckmäßig, dem Kolloid einen Weichmacher, wie Zucker und/oder Zuckerkohole, zuzusetzen, um die Widerstandsfähigkeit des Endproduktes gegen mechanische Einflüsse zu erhöhen. Als Weichmacher eignen sich z. B. Saccharose, Invertzucker, Glukose, Sorbit, Mannit und Glycerin.

Das Lösungsmittel der Carotinoidlösung, welches im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet wird, besteht vorzugsweise vollständig aus einem flüchtigen, in Wasser unlöslichen Carotinoidlösungsmittel, insbesondere aus Lösungsmitteln, die leichtflüchtig sind oder eine gute Wasserdampfflüchtigkeit aufweisen. Zweckmäßig verwendet man niedere Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, wobei die beiden Erstgenannten besonders bevorzugt sind. Ein weiteres gutes Carotinoidlösungsmittel, welches im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann, ist Schwefelkohlenstoff.

Wenn man zum Lösen des Carotinoids ausschließlich ein flüchtiges Carotinoidlösungsmittel verwendet, so werden Carotinoidpräparate erhalten, die relativ geringe Mengen Fremdstoffe enthalten. Unter Umständen kann es jedoch zweckmäßig sein, eine Carotinoidlösung zu verwenden, die außer dem flüchtigen Carotinoidlösungsmittel noch ein Öl oder einen Fettstoff enthält, und diese in einer wässrigen Lösung eines quellbaren Kolloids zu emulgieren.

Aus der entstandenen Emulsion wird das flüchtige Lösungsmittel in an sich bekannter Weise entfernt, z. B. durch Destillation, gegebenenfalls unter Anwendung von verminderterem Druck.

Ein wesentlicher Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Verfahren unter

weitgehender Schonung des eingesetzten Carotinoids durchgeführt werden kann. Weiter wird dabei die Gefahr einer Isomerisierung des Materials vermieden und dadurch die ursprüngliche Farbe des verwendeten Carotinoids erhalten. Das erfundungsgemäße Verfahren bietet den weiteren Vorteil, daß damit eine Anreicherung des Verfahrensproduktes an Carotinoiden möglich ist.

Das nach Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels erhaltene Carotinoidpräparat ist eine viskose, tiefgefärbte Flüssigkeit, sofern ein nicht gelierbares Kolloid verwendet wird, andernfalls erstarrt die Flüssigkeit unter Gelbildung. In diesem Präparat ist das Carotinoid äußerst feinverteilt, und man kann ohne Schwierigkeiten Präparate erhalten, bei denen der Hauptteil des vorhandenen Carotinoids eine Feinheit von etwa 2 bis 3 μ aufweist, ohne das gleichzeitig Teilchen von über 5 μ vorhanden sind. Das erhaltene Präparat kann auch in Gelform in beliebigem Verhältnis mit Wasser verdünnt werden, wobei sich das Carotinoidpigment gleichmäßig in der Lösung verteilt und in diesem Zustand beständig ist. Falls man z. B. durch Versprühen aus dem Verfahrensprodukt Trockenteilchen herstellt, so kann man diese ebenfalls unter Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung in Wasser auflösen.

Beispiel 1

1500 g Gelatine werden in 1,5 l Wasser gelöst, 30 mit einer Lösung von 300 g Saccharose in 300 ml Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. Dann setzt man langsam unter maschinellem Emulgieren und unter Ausschluß von Luftsauerstoff eine Lösung von 210 g trans- β -Carotin in 800 ml säurefreiem 35 Chloroform von 50° C zu. Die entstehende Emulsion wird sodann durch Destillation unter reduziertem Druck bei 50° C von Chloroform befreit, wobei etwa 3800 g einer Suspension von gleichmäßig feinen, festen β -Carotin-Teilchen (1 bis 3 μ) entstehen. Beim 40 Erkalten geht das Sol in ein Gel bzw. die Suspension in eine Dispersion über. Diese enthält etwa 5% trans- β -Carotin. Sie kann unter leichtem Erwärmen mit Wasser verdünnt oder durch Versprühen zu einem Trockenpulver verarbeitet werden.

Beispiel 2

1500 g Gummiarabikum werden in 1,5 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 300 g Invertzucker in 300 ml Wasser vermischt. Diese Lösung wird auf 50 35° C gebracht und kontinuierlich, gleichzeitig mit einer Lösung von 450 g trans- β -apo-8'-Carotinal in 3,2 l Methylenchlorid von 35° C in eine Emulgiermaschine geleitet. Die entstandene Emulsion wird nun fortlaufend durch eine Destillationsapparatur geführt und dort unter reduziertem Druck bei 50° C von Methylenchlorid befreit. Man erhält so etwa 4 kg einer Suspension bzw. Dispersion, enthaltend etwa 10% gleichmäßig feines trans- β -apo-8'-Carotinal (1 bis 3 μ).

Beispiel 3

1500 g Gelatine werden in 1,5 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 300 g Sorbit in 900 ml Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. In diese Mischung wird langsam unter maschinellem Emulgieren eine Lösung von 1800 g trans- β -apo-8'-Carotinsäuremethylester in 4 l Tetrachlorkohlenstoff von 50° C zugesetzt. Während dieses Emulgervorganges ent-

nimmt man durch ein Saugrohr fortwährend von der Emulsion, führt diese durch eine Destillationsapparatur, befreit sie dadurch unter reduziertem Druck bei 50° C vom Tetrachlorkohlenstoff und führt das erhaltene Produkt in das Emulgiergefäß zurück. Dadurch reichert sich das Carotinoid in feinverteilter Form allmählich an, ohne daß die Emulsion infolge eines zu hohen Gehaltes an organischer Phase zerfallen würde. Die entstehende Suspension bzw. Dispersion (etwa 5,4 kg) enthält am Ende des Prozesses etwa 30% trans- β -apo-8'-Carotinsäuremethyl-ester in gleichmäßig feinverteilter Form (1 bis 3 μ).

Beispiel 4

1800 g Dextrin werden in 1,8 l Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 40° C erwärmt und gleichzeitig mit einer Lösung von 475 g trans-Canthaxanthin in 2 l Schwefelkohlenstoff von 40° C kontinuierlich in eine Emulgiermaschine geleitet. Die entstehende Emulsion wird fortlaufend in eine Destillationsapparatur geführt und dort bei 50° C und unter reduziertem Druck vom Schwefelkohlenstoff befreit. In die entstandene Suspension, die etwa 10% Canthaxanthin enthält, wird unter Wiederholung des Prozesses in einer zweiten Stufe nochmals eine Lösung von 475 g Canthaxanthin in 2 l Schwefelkohlenstoff emulgiert. Nach der wiederum kontinuierlich durchgeführten Befreiung vom Lösungsmittel erhält man etwa 4,5 kg einer Suspension bzw. Dispersion mit einem Gehalt von etwa 20% trans-Canthaxanthin.

Beispiel 5

1000 g Polyvinylalkohol werden in 2 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 300 g Glycerin in 300 ml Wasser vermischt. Diese Lösung wird auf 50° C gebracht und gleichzeitig mit einer Lösung von 530 g trans- β -apo-8'-Carotinal in 1,8 l Trichloräthylen von 50° C kontinuierlich in eine Emulgiermaschine geleitet. Die entstehende Emulsion wird fortlaufend in eine Destillationsapparatur geführt, dort bei 50° C und unter reduziertem Druck vom Trichloräthylen befreit und sofort anschließend mittels einer zweiten Emulgiermaschine mit einer neuen Lösung von 530 g trans- β -apo-8'-Carotinal in 1,8 l Trichloräthylen von 50° C zusammengeführt. In einer zweiten Destillationsapparatur wird wiederum das Trichloräthylen entfernt. Der ganze Prozeß wird in einer dritten Apparatur in gleicher Weise nochmals durchgeführt, so daß in drei Stufen insgesamt 1590 g trans- β -apo-8'-Carotinal eingesetzt werden. Man erhält so etwa 5 kg einer Suspension bzw. Dispersion mit einem Gehalt von etwa 30% trans- β -apo-8'-Carotinal.

Beispiel 6

300 g Gelatine werden in 300 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1500 g Saccharose in 1500 ml Wasser vermischt und auf 50° C erwärmt. Wenn man die erhaltene Lösung mit 210 g trans- β -Carotin

55

60

entsprechend den Angaben im Beispiel 1 weiterverarbeitet, erhält man ein Produkt, das sich bereits in kaltem Wasser leicht löst.

5

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines insbesondere zum Färben von Lebens- und Futtermitteln geeigneten Carotinoidpräparates, wobei eine Lösung eines Carotinoidfarbstoffes in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids emulgiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, das zum überwiegenden Teil aus einem flüchtigen, in Wasser unlöslichen Carotinoidlösungsmittel besteht, das nach Einemulgierung der Carotinoidlösung in die wässrige Lösung eines quellbaren Kolloids aus der entstandenen Emulsion in an sich bekannter Weise entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wässrige Lösung eines quellbaren Kolloids das nach Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels anfallende, carotinoidhaltige Produkt verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Verwendung des jeweils anfallenden carotinoidhaltigen Produktes den Prozeß mehrmals stufenweise wiederholt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das anfallende carotinoidhaltige Produkt kontinuierlich in den Prozeß rückführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach der Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels erhaltene carotinoidhaltige Produkt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Versprühen, in ein feinteiliges trockenes Pulver überführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der wässrigen Lösung eines quellbaren Kolloids einen Weichmacher zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Carotinoidfarbstoff in niederen Halogenkohlenwasserstoffen, wie Chloroform oder Methylenchlorid, gelöst wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quellbares Kolloid Gelatine, Gummiarabikum oder Dextrin verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quellbares Kolloid Polyvinylalkohol verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 861 637, 642 307, 367 596;
französische Patentschrift Nr. 1 056 114;
USA.-Patentschrift Nr. 2 650 895.